

# **Glaskorrosion: Woher kommt sie und was kann man dagegen tun?**

**Klaus-Peter Martinek**



**Nachtmann GmbH**  
**[www.nachtmann.de](http://www.nachtmann.de)**

Multiplikatorenschulung Uni Bonn 15.-16.03.2007

# Gliederung

---

- Gläser im Haushalt
- Beständigkeit von Glas
- Erscheinungsformen der Korrosion
- Vermeidungsmöglichkeiten

# Gläser im Haushalt

---

- Anorganische, nicht kristalline Multikomponentensysteme
- Netzwerkstruktur ( $\text{SiO}_2$ ): Stabilität
- Komponenten  $\rightarrow$  Eigenschaften

- **Flußmittel:**

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  chem. Beständigkeit  $\downarrow$ , Festigkeit  $\downarrow$

- **Stabilisatoren:**

$\text{CaO}/\text{MgO}/\text{BaO}$  chem. Beständigkeit  $\uparrow$ , Festigkeit  $\uparrow$

$\text{PbO}$  chem. Beständigkeit  $\uparrow$ , Lichtbrechung  $\uparrow$ , Klang  $\uparrow$ ,  
Dichte  $\uparrow$

$\text{ZnO}$  chem. Beständigkeit  $\uparrow$

$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  chem. Beständigkeit  $\uparrow$ , Festigkeit  $\uparrow$ ,  
Temperaturwechselbeständigkeit  $\uparrow$ ,

# Gläser im Haushalt

---

Gründe für die Vielfalt an Glassorten am Markt:

- Produktionskosten (Rohstoffe, Maschinengeschwindigkeit)
- Qualitätsanforderungen (Optik, Klang, Beständigkeit)




Vergleich:

Kalknatron-Glas („Senfglas“)  $\leftrightarrow$  Kristallglas

Borosilicatglas (Kochgeschirr)

# Gläser im Haushalt

Liste der Kristallglasarten

Nr. a	Artbezeichnung b	Anmerkungen c	Merkmale				Etikettierung	
			Metall-oxide (in Prozenten) d	Dichte e	Brechungs-zahl f	Ober-flächen-härte g	Form des Symbols h	Bemerkun-gen i
1	CRISTAL SUPERIEUR 30% CRISTALLO SUPERIORE 30% <b>HOCHBLEIKRISTALL</b> 30% VOLLOODKRISTAL 30%	Die Bezeichnungen können unabhängig vom Ursprungs- oder Bestimmungsland frei verwendet werden.	PbO ≥ 30%	≥ 3,00	(x)			Runde Etiketten Farbe: <b>Gold</b> Ø ≥ 1 cm
2	CRISTAL AU PLOMB 24% CRISTALLO AL PIOMBO 24% <b>BLEIKRISTALL</b> 24% LOODKRISTAL 24%	Die Zahl gibt den Bleioxidgehalt in Prozenten an.	PbO ≥ 24%	≥ 2,90	(x)			
3	CRISTALLIN VETRO SONORO SUPERIORE <b>KRISTALLGLAS</b> KRISTALLINGLAS (1) SONOORGLAS (2)	Es kann nur die Sprache oder die Sprachen des Landes verwendet werden, in dem die Ware in den Verkehr gebracht wird.	ZnO, BaO, K <sub>2</sub> O PbO, allein oder zusammen ≥ 10%	≥ 2,35	nD ≥ 1,520			Etiketten in Form eines Quadrates Farbe: <b>Silber</b> Seitenlänge: ≥ 1 cm
4	VERRE SONORE VETRO SONORO <b>KRISTALLGLAS</b> SONOORGLAS	<b>Ausnahme:</b> auf dem deutschen Markt kann ein Preßglas mit 18% PbO und einer Dichte von mindestens 2,70 unter der Bezeichnung „Preßbleikristall“ oder „Bleikristall gepreßt“ (mit gleichen Buchstaben) verkauft werden.	BaO, PbO, <b>K<sub>2</sub>O</b> allein oder zusammen ≥ 10%	≥ 2,40		Vickers – 550 ± 20		Etiketten in Form eines gleichseitigen Dreiecks Farbe: <b>Silber</b> Seitenlänge: ≥ 1 cm

(x) = nD 1,545 (auf den Natrium-D-Strahl bezogener Brechungsindex, ein Merkmal einer zusätzlichen Bestimmung bei der Einfuhr).

(1) in Belgien

(2) in den Niederlanden.

# Beständigkeit von Glas

## Oberflächenreaktionen mit wässrigen Systemen

**pH < 7:**  
„sauer“

Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-reichen Gelschicht,  
adsorptive Bindung von Wasser,  
Ionenaustausch (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)  
 $\equiv\text{Si}-\text{O}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{Na}^+$

**pH ≈ 7:**  
„neutral“

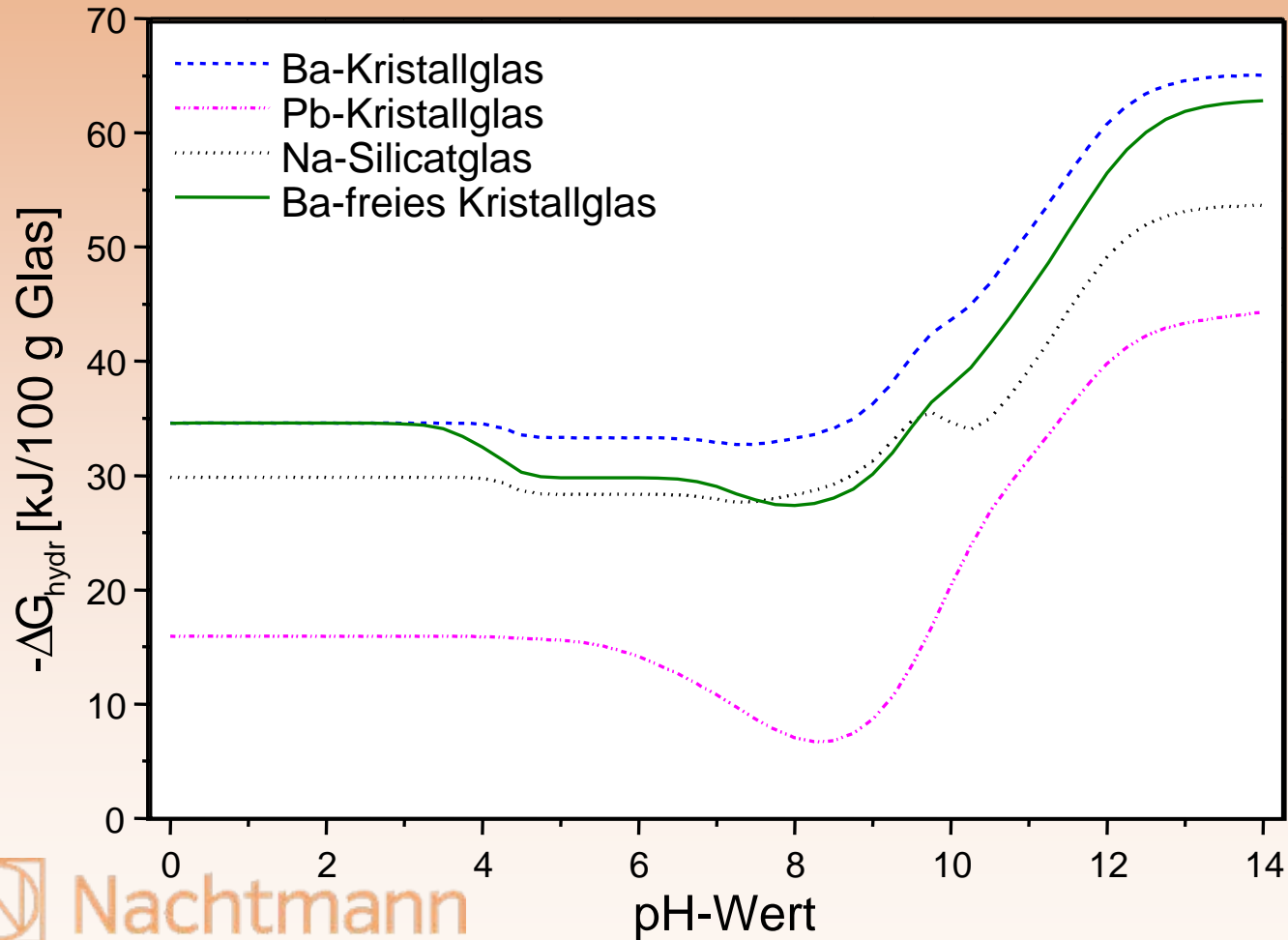
Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-reichen Gelschicht,  
adsorptive Bindung von Wasser  
 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv$

**pH > 7:**  
„alkalisch“

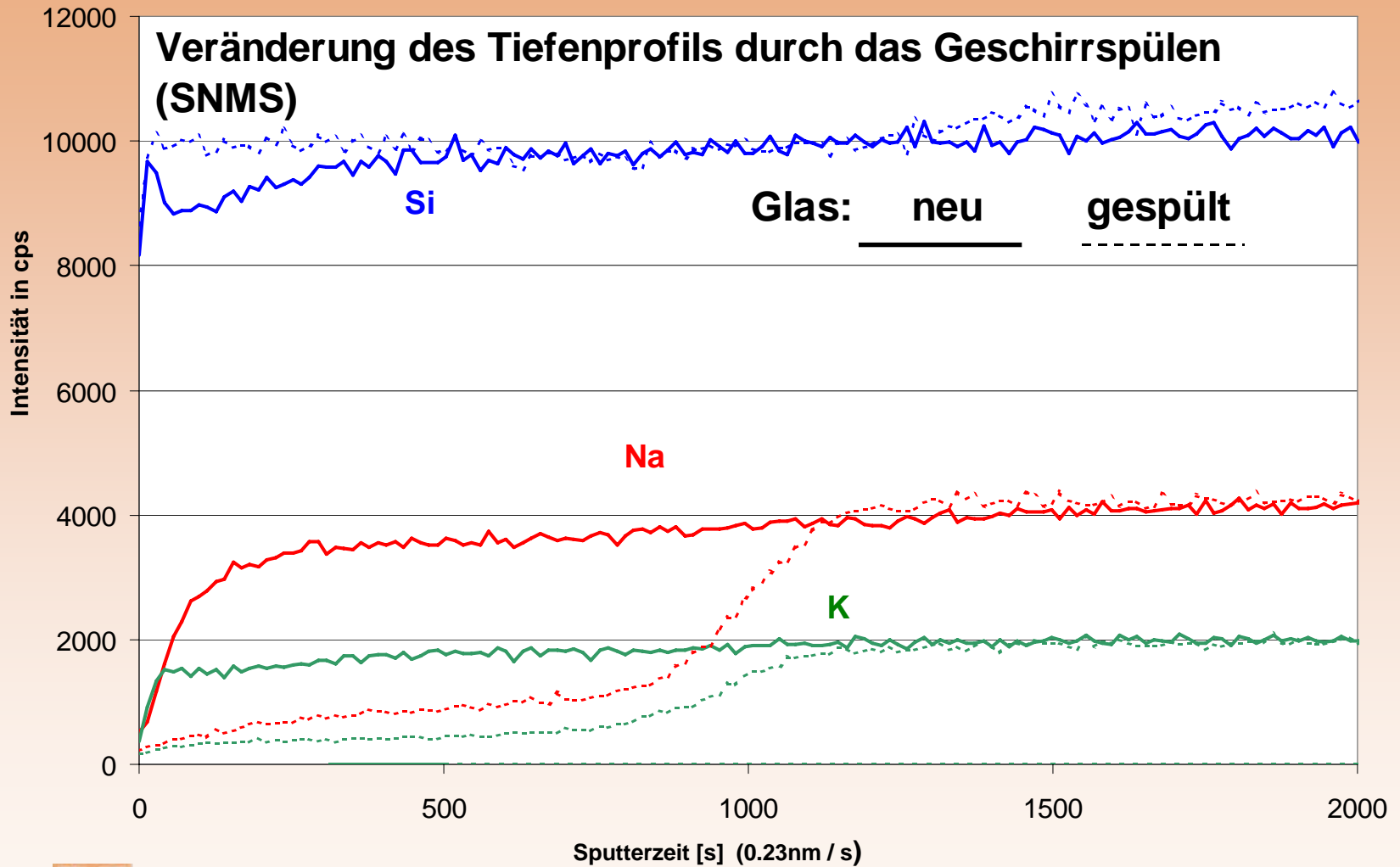
Vollständige Auflösung des Glasnetzwerkes,  
alle Ionen werden gelöst  
 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + ^-\text{O}-\text{Si}\equiv$   
 $\equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}^-$

# Beständigkeit von Glas

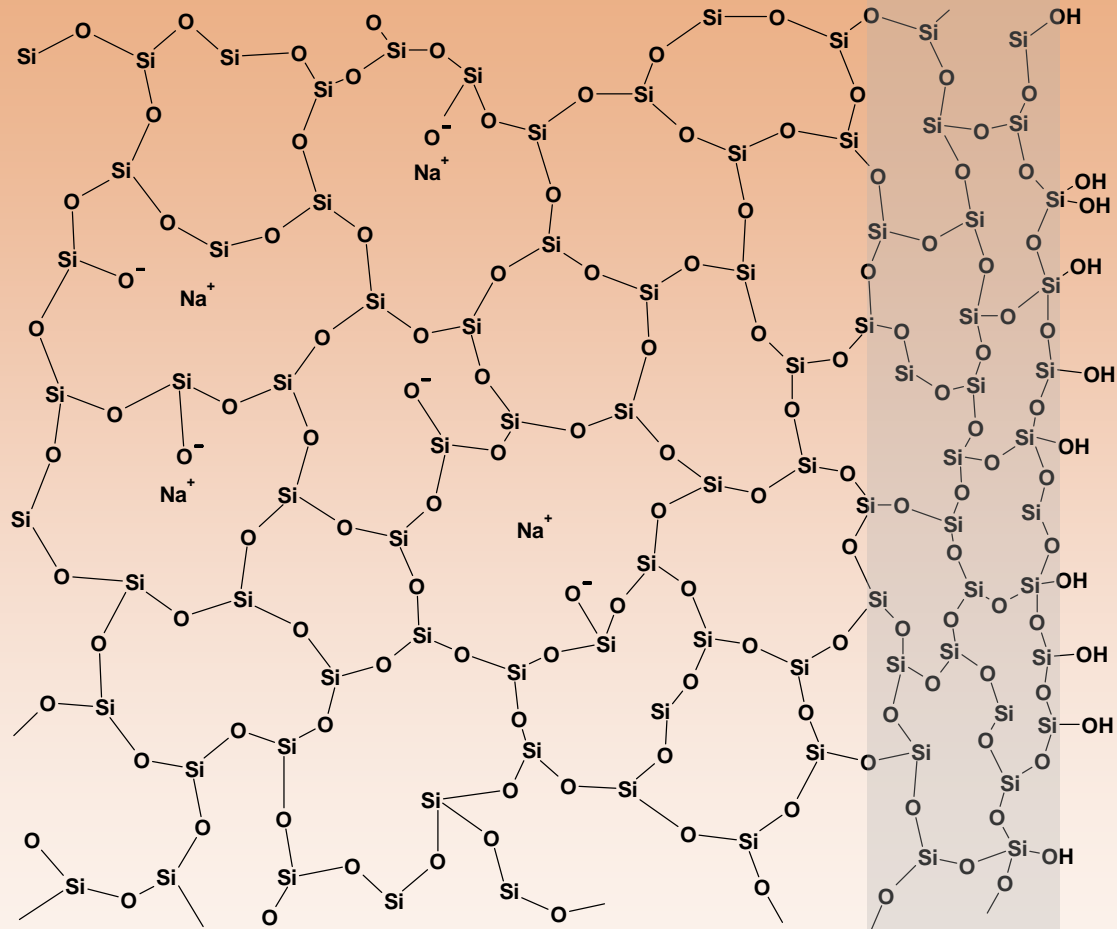
Hydrolytische Beständigkeit von Modellgläsern bei Raumtemperatur (Quelle: Prof. Conradt, RWTH Aachen)



# Beständigkeit von Glas



# Netzwerk-Struktur an der Oberfläche

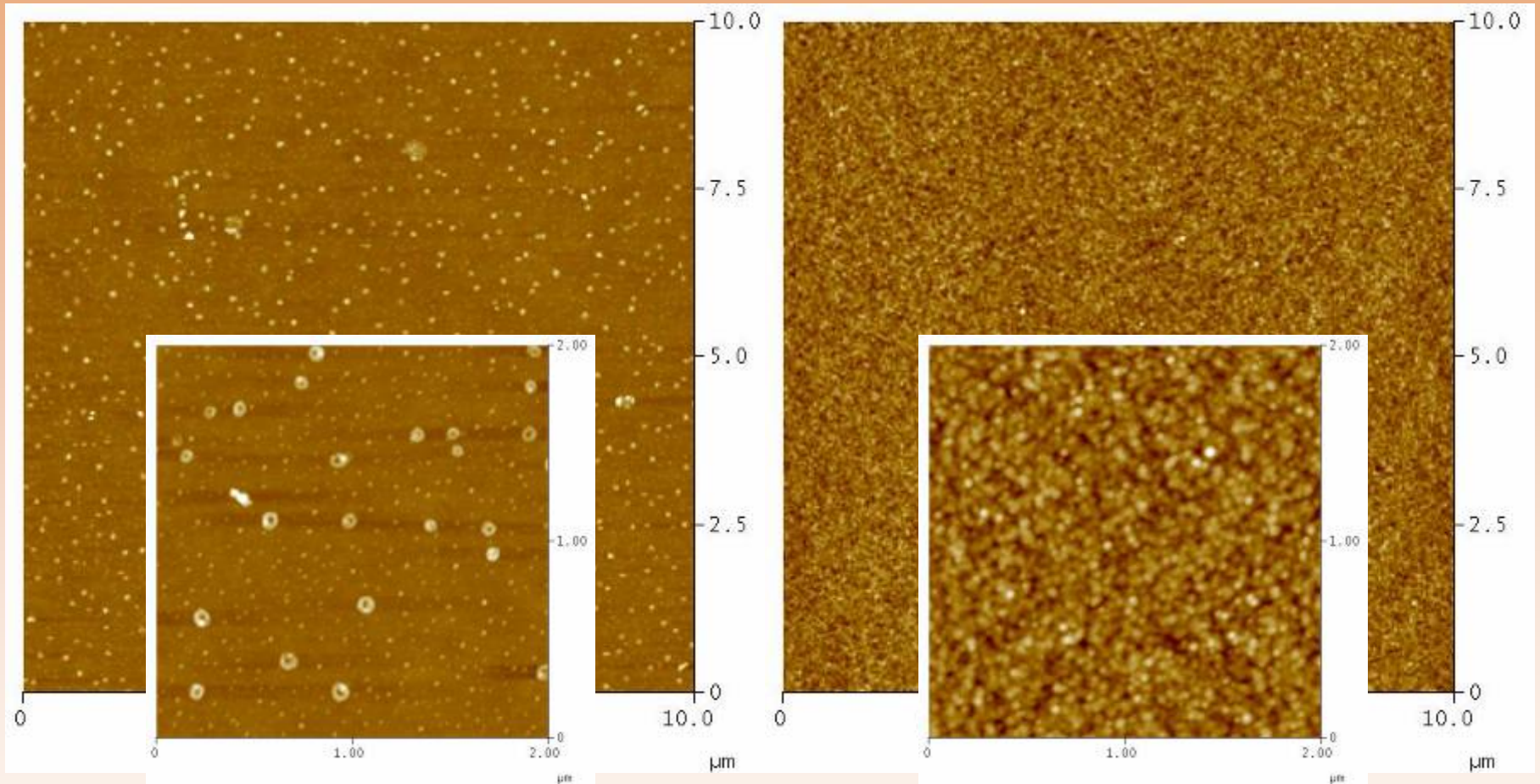


Volumen-Struktur

„Glashaut“



# Glasoberfläche im Rasterkraftmikroskop



10 d an Luft  
Rauhtiefe (RMS) 1,165 nm

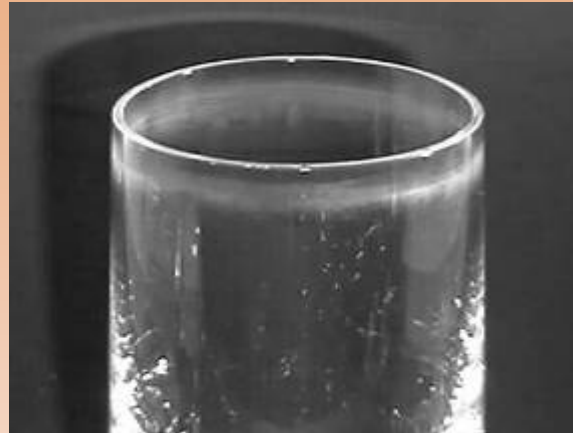
< 100x Spülen  
Rauhtiefe (RMS) 1,512 nm

# Glaskorrosion

## Arten der Glasschädigung



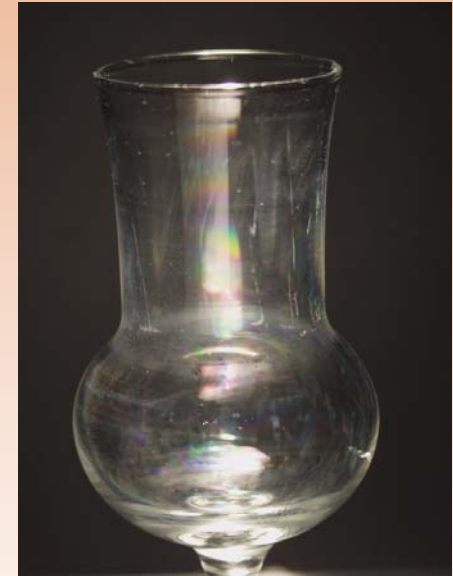
Vollflächige Trübung



Partielle Trübung



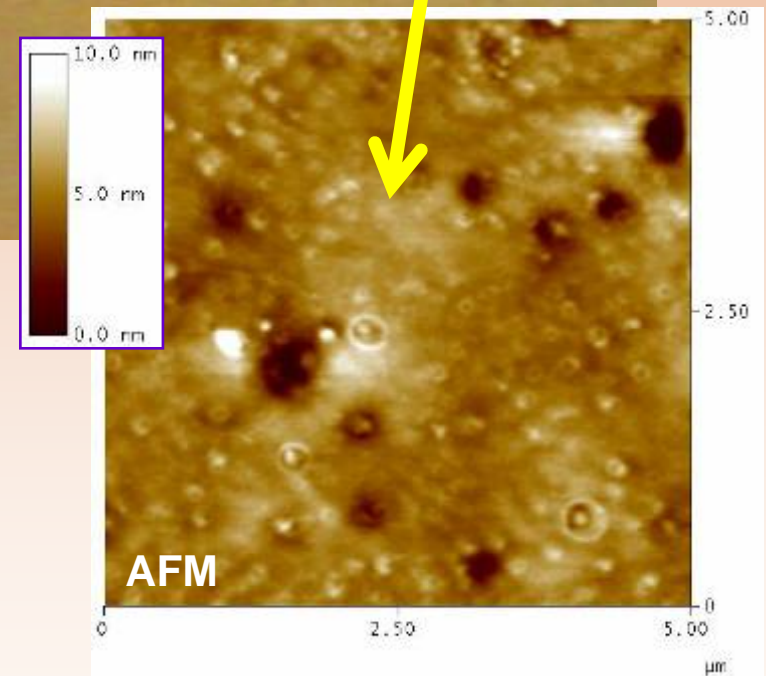
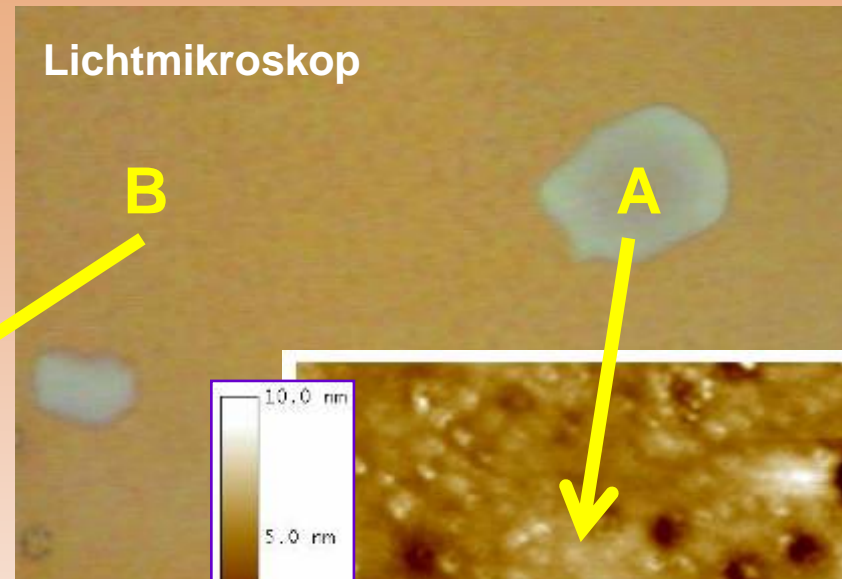
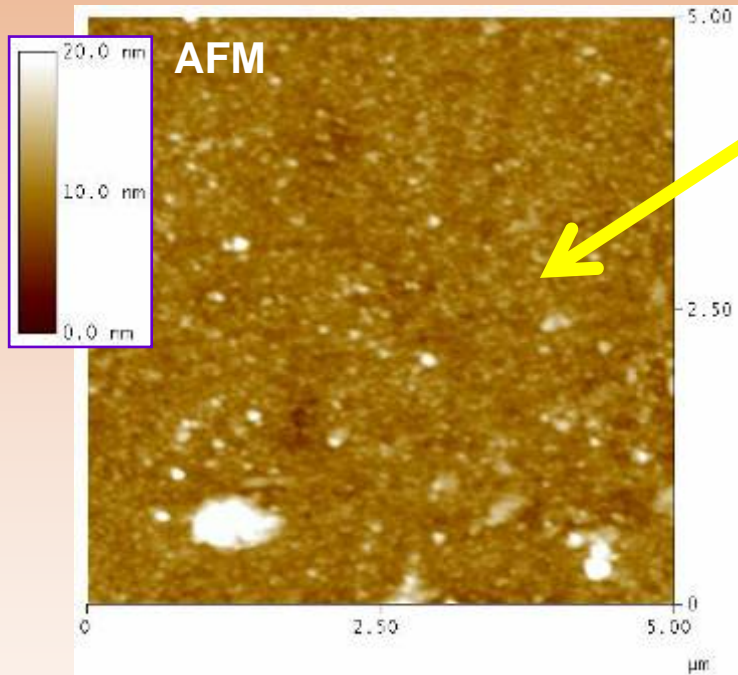
Linienkorrosion



Irisieren

# Vollflächige Trübung

Reste der „Glashaut“



# Vollflächige Trübung

---

Reste der „Glashaut“

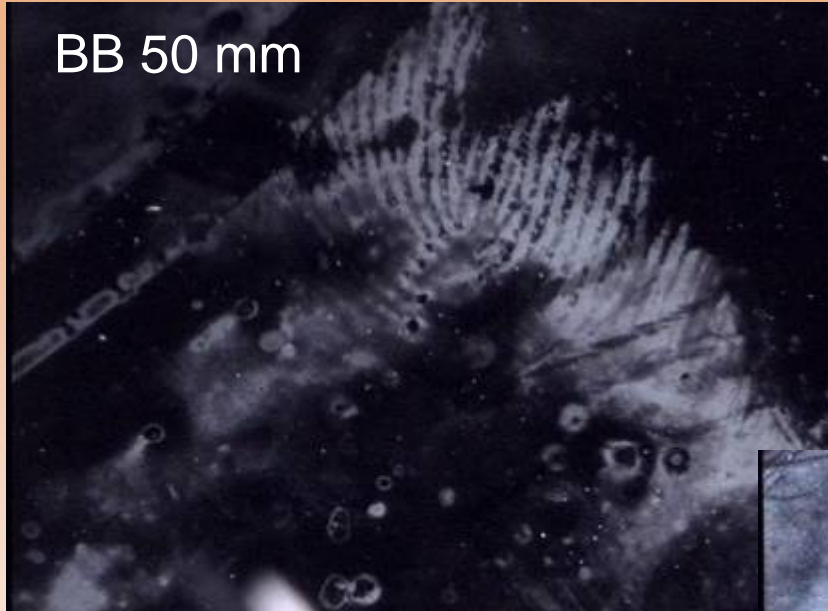


# Vollflächige Trübung

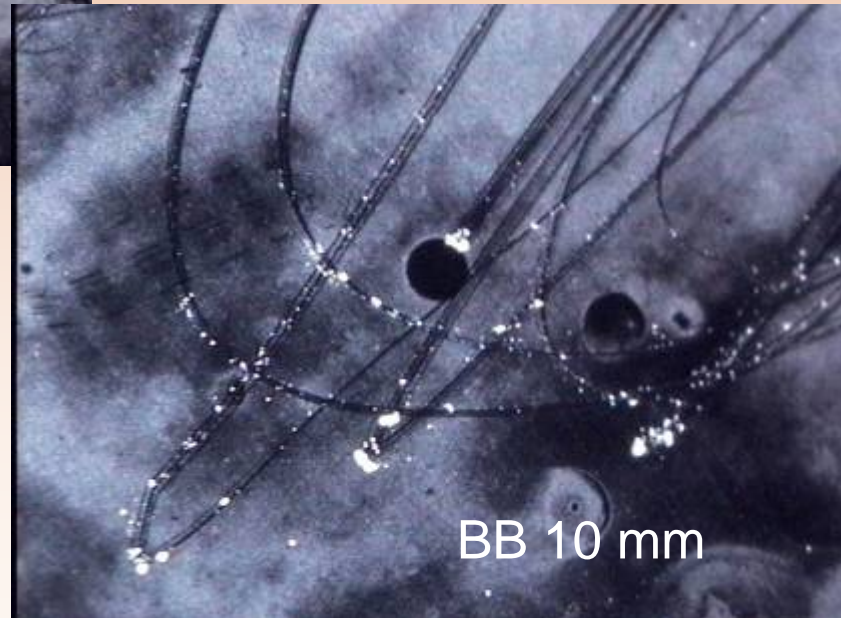


# Vollflächige Trübung

---

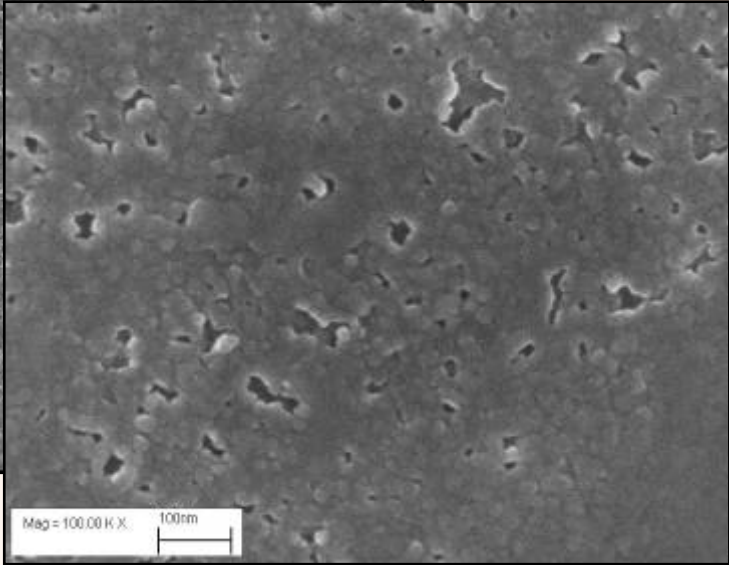
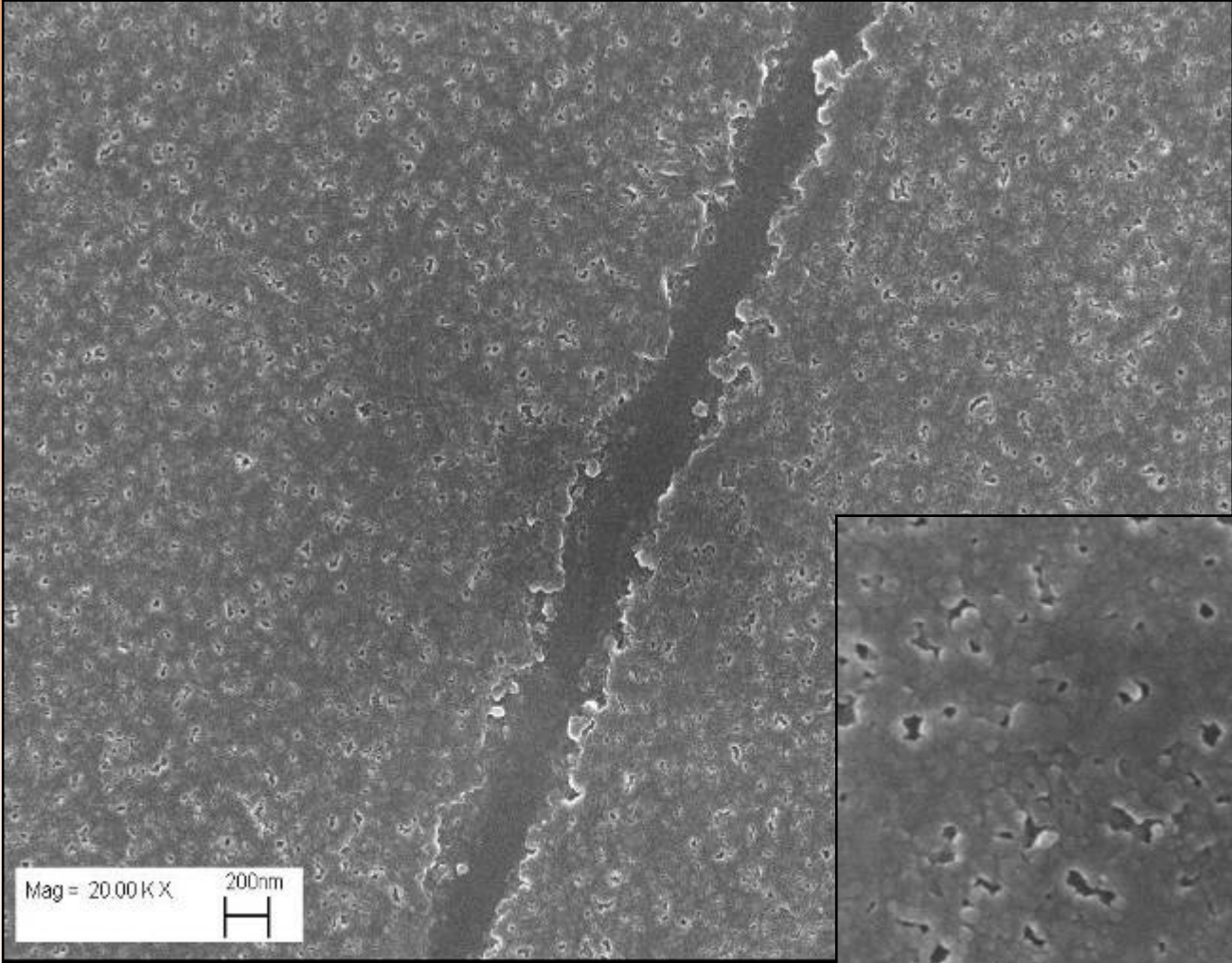


Lichtmikroskop



# Vollflächige Trübung

REM



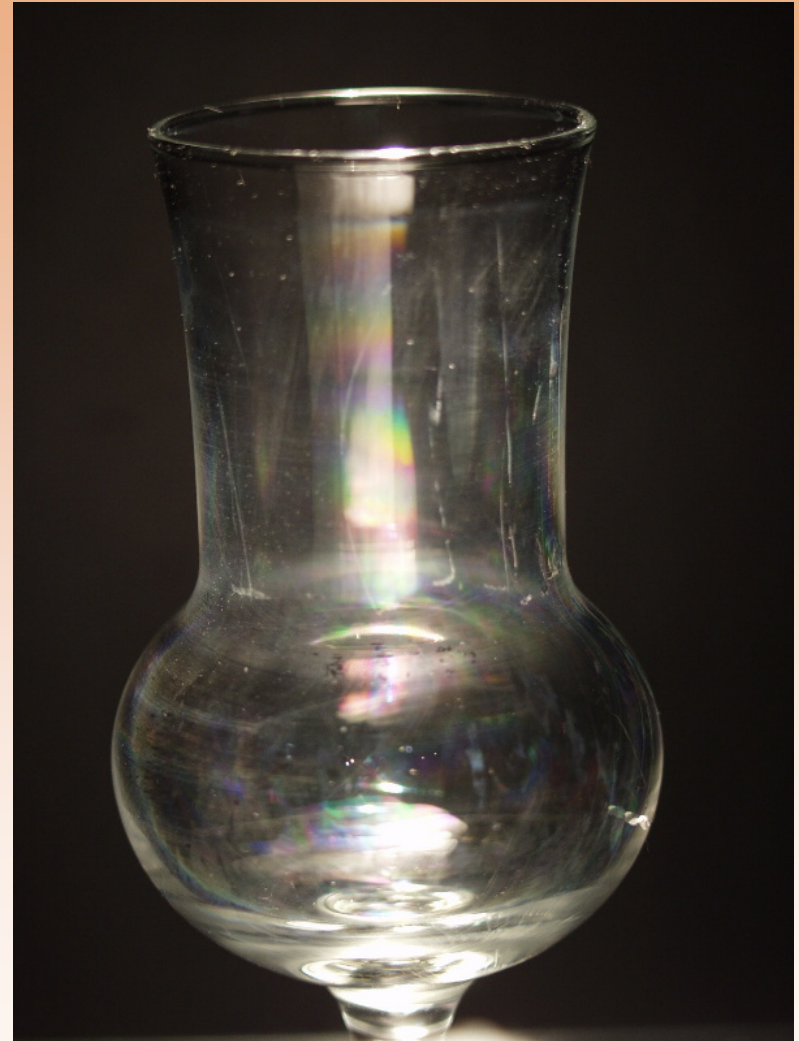
# Vollflächige Trübung

- Tritt unabhängig von der Glassorte auf
- Kein Zusammenhang mit dem Produktionsprozess
- Unterschiedlichste Erscheinungsformen
- Lokale Hemmung des Glasabtrags durch schwerlösliche Reaktionsprodukte, Stabilisierung der “Gelschicht”
- Trübung durch Lichtstreuung (poröse „Schicht“)
- Oft auch irisierende Effekte → Schichtbildung
- Analytik: K, Na meist abgereichert (→ Auslaugung)  
Anreicherung von Si, Al, Ca, P, C, F
- Ursache: Wechselwirkung von Bestandteilen der Spüllösung mit der Glasoberfläche  
(z.B. Disilicat → Irisieren, Aluminium → Trübung)

# Irisieren

---

- Ursache: dünne Schichten mit unterschiedlicher Brechzahl
- Problematik bei Kompaktreinigern mit hohem Disilicat-Gehalt (seit 1990)
- Buchmeier et al. (1996) fanden an der Glasoberfläche Silicat-anreicherungen aus der Spü-lösung und einen Gewichts-verlust nach 1000 Spülgängen:  
mit Disilikat = 32 mg  
konventionell (hochalkalisch) = 600 mg



# Partielle Trübung

---



Bild: Reckitt Benckiser

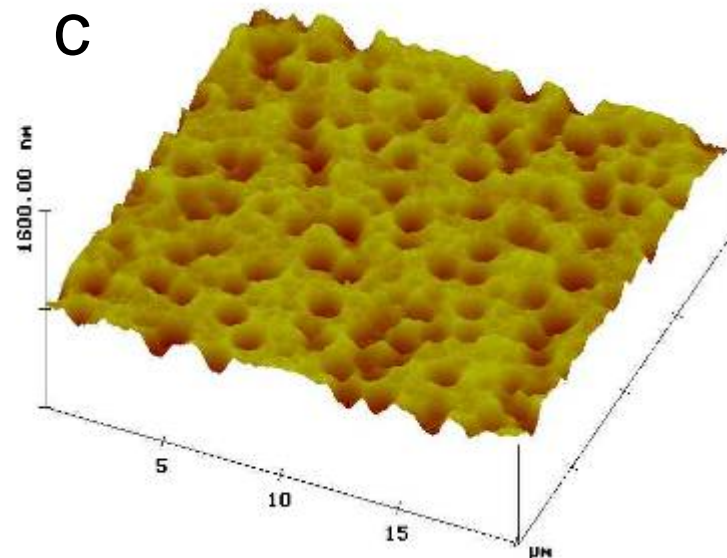
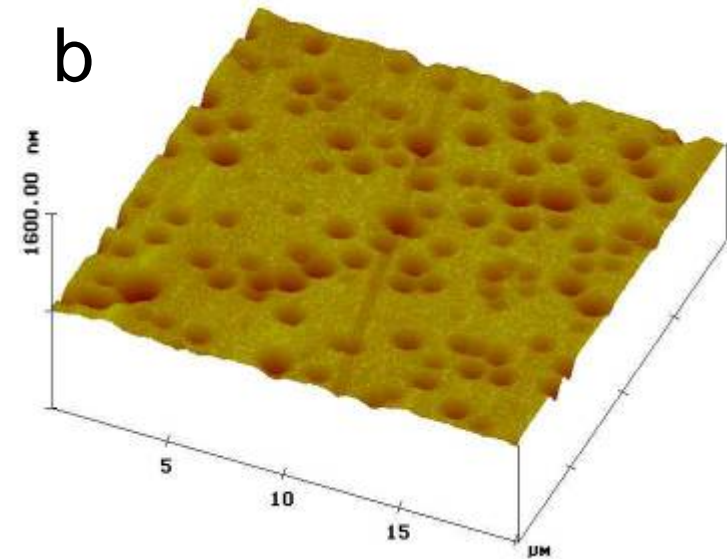
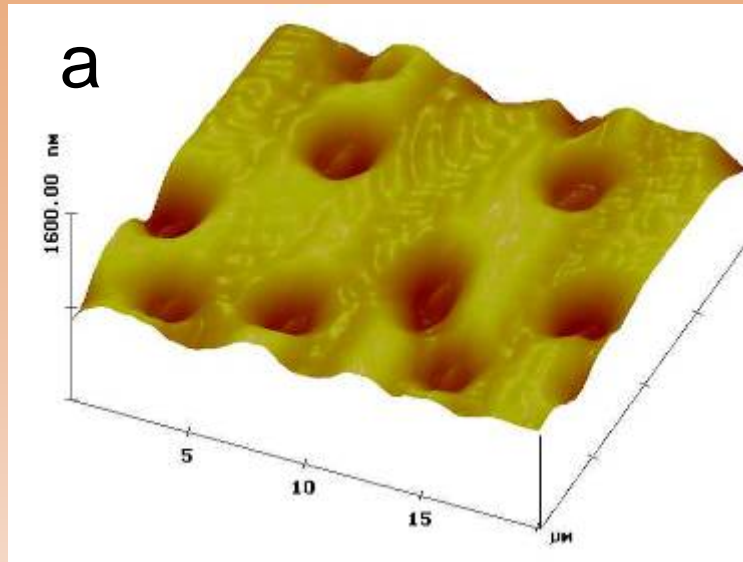
# Partielle Trübung

---



Feuerpolitur  
am Mundrand

# Partielle Trübung



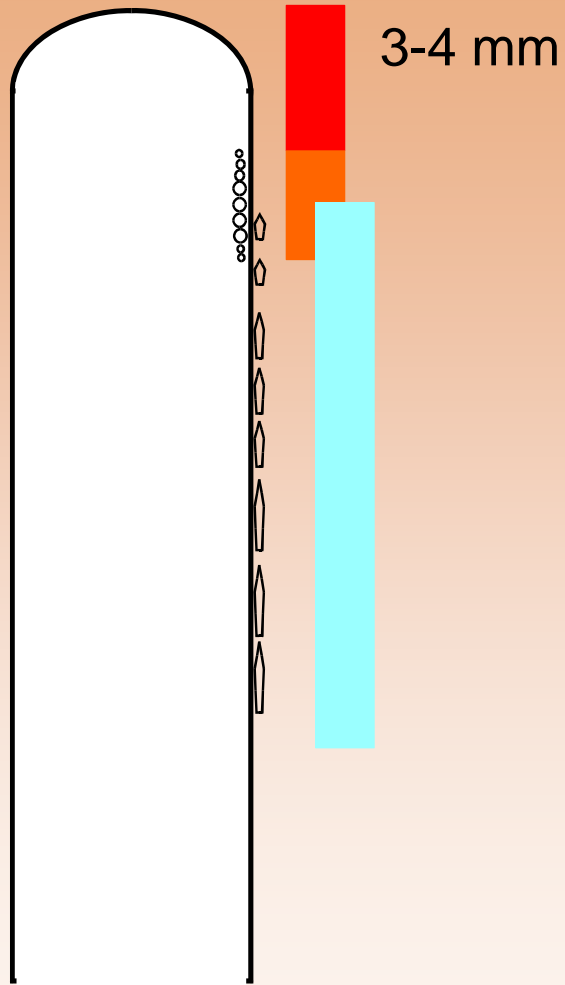
- a) Kristallglas
- b) Bleikristall
- c) Borosilicatglas

## Löcher

Durchmesser: 1 – 3  $\mu\text{m}$   
Tiefe: ca. 150 – 250 nm

# Partielle Trübung

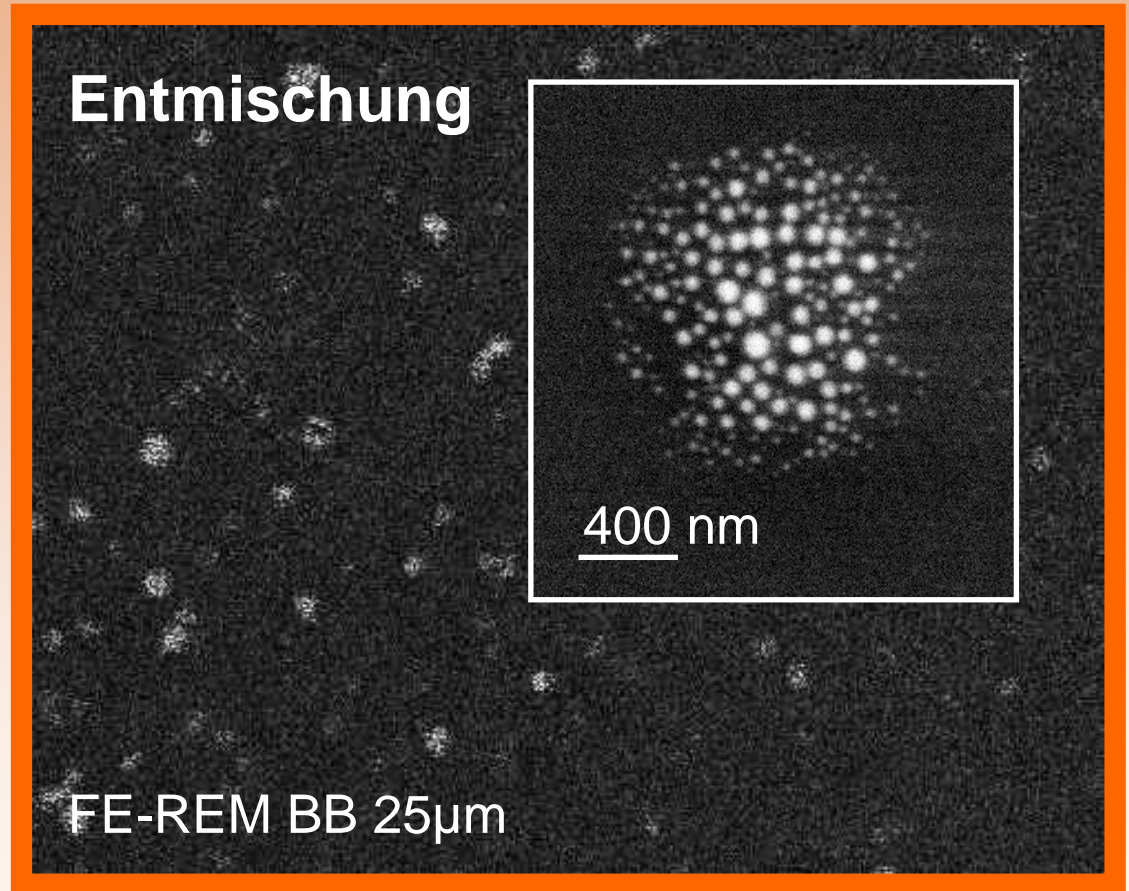
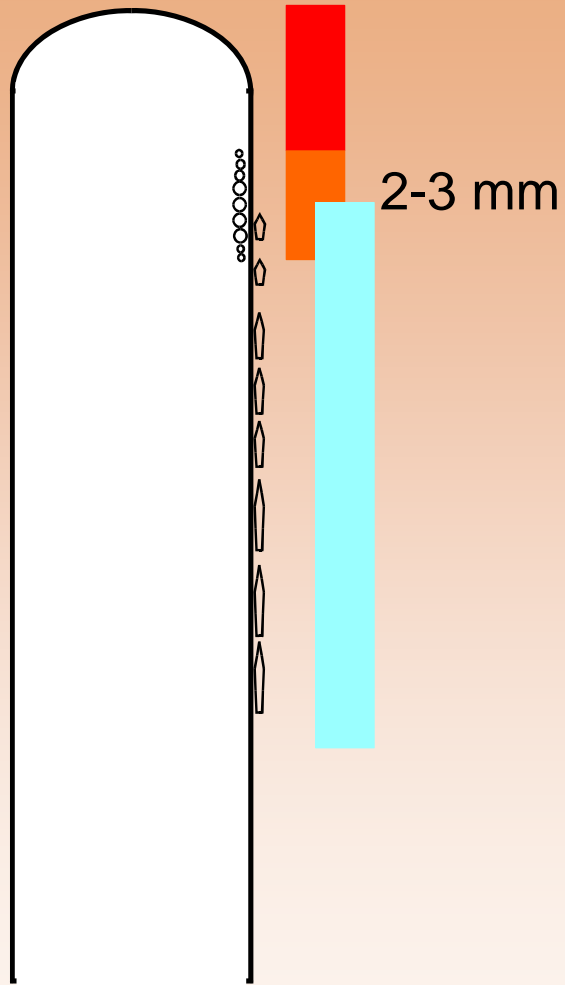
---



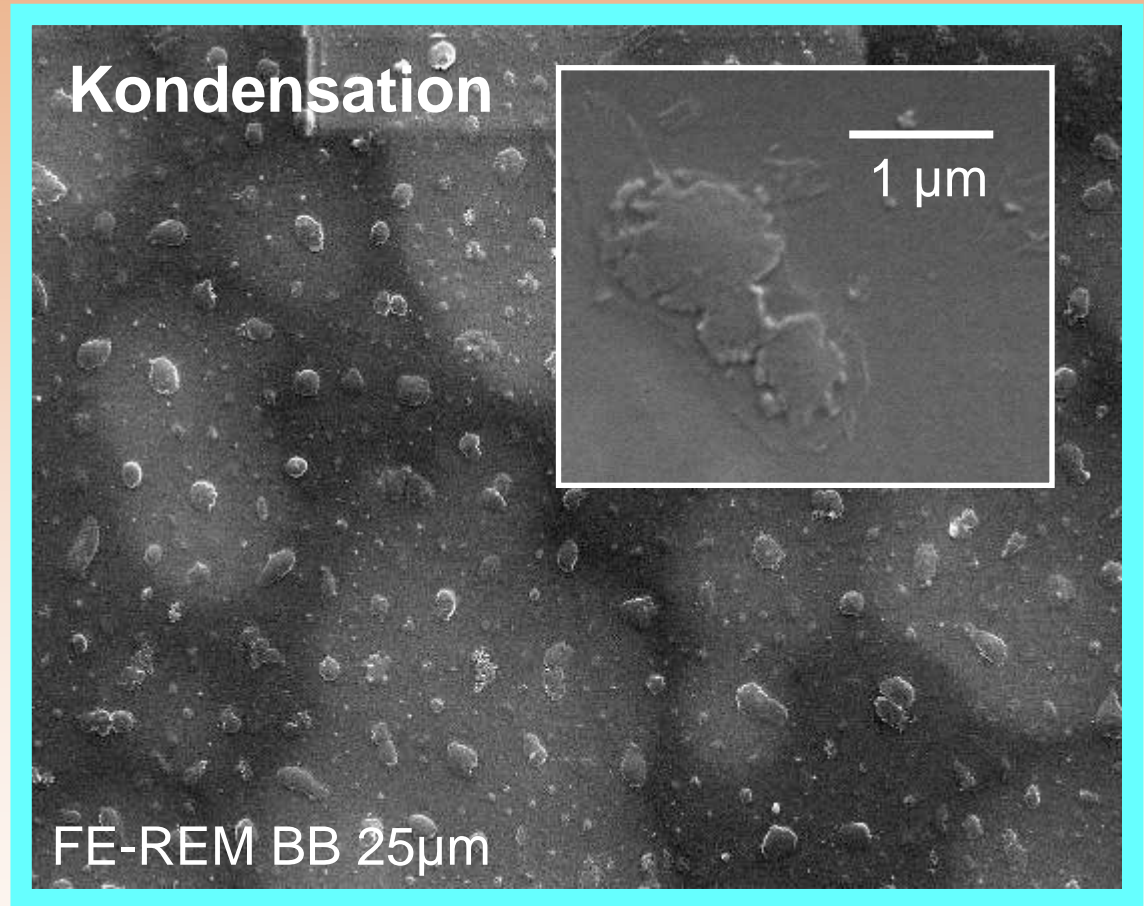
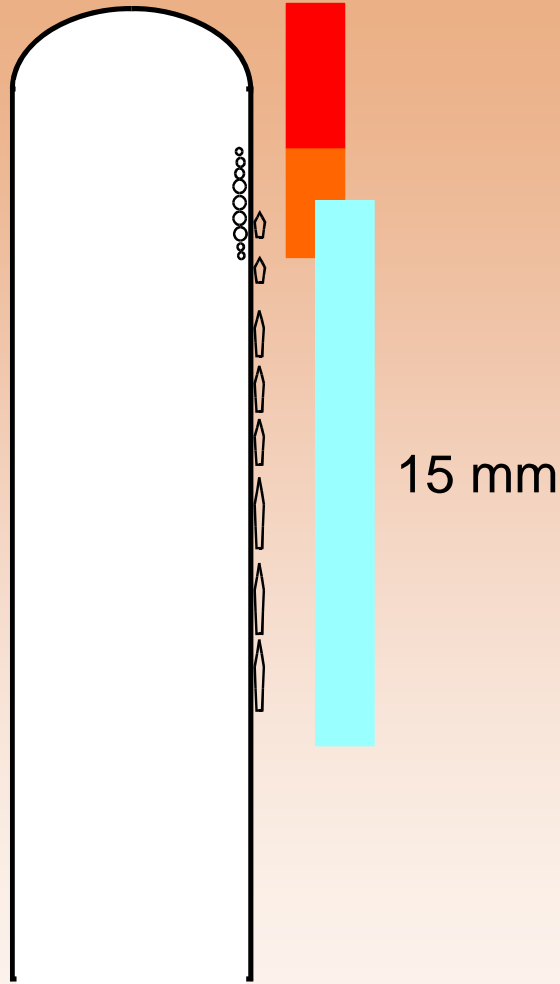
**Alkalidefizit**

FE-REM BB 25 $\mu$ m

# Partielle Trübung



# Partielle Trübung



# Partielle Trübung

---

- Am neuen, ungespülten Glas nicht erkennbar
- Nur bei thermisch nachbehandelten Gläsern
- Bei unterschiedlichen Glasarten
- Sichtbar erst nach zahlreichen Spülgängen durch selektive Lösung (Löcher  $> 100$  nm)
- Trübung durch Lichtstreuung an den Löchern
- Glasschutz-Additive verzögern das Auftreten
- Säurepolierte Gläser zeigen diesen Fehler nie!

# Linienkorrosion

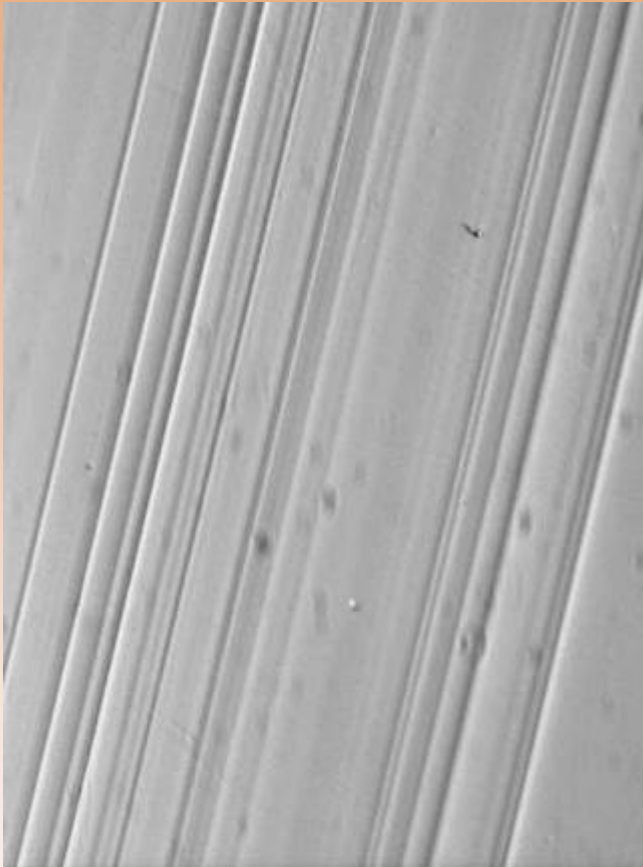
---



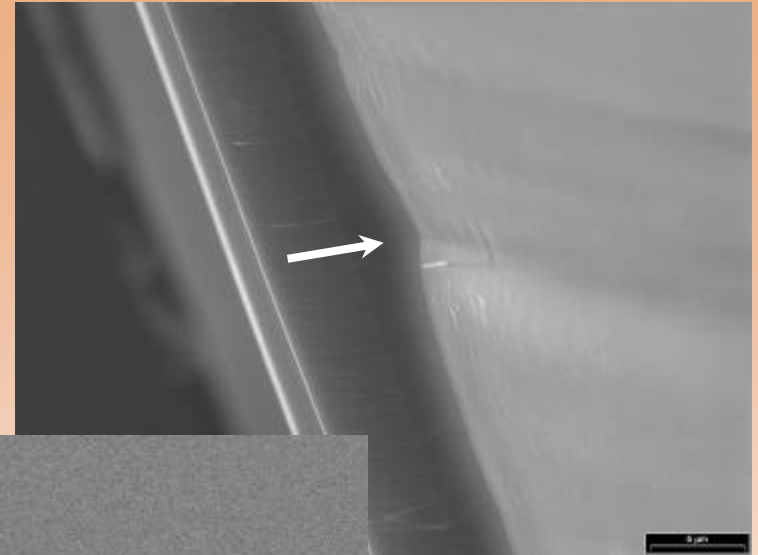
Nachtmann

---

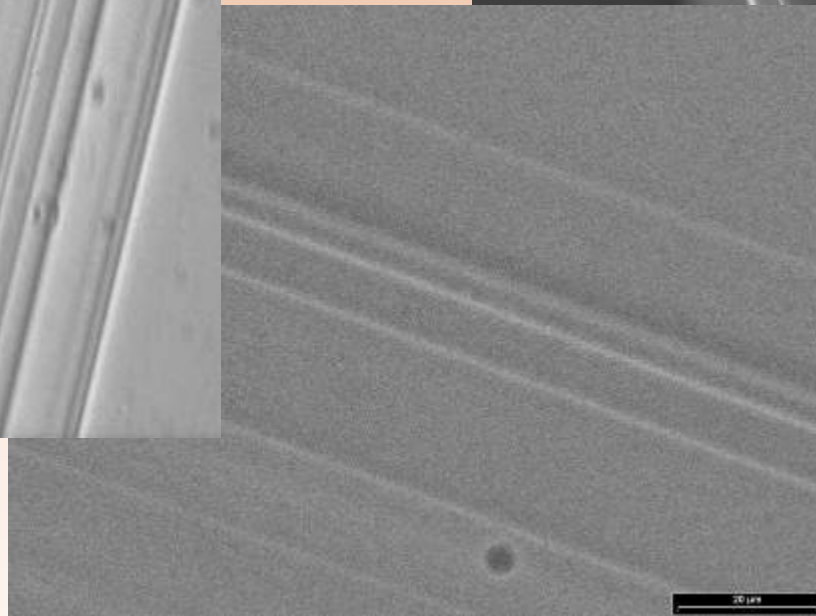
# Linienkorrosion



Lichtmikroskop  
BB 800  $\mu\text{m}$



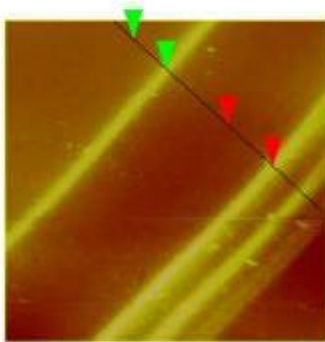
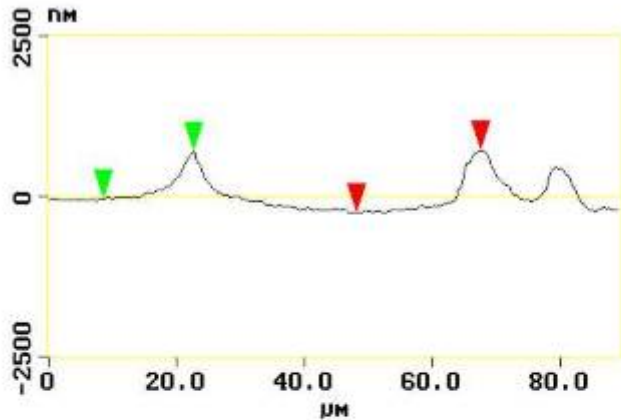
REM BB 35  $\mu\text{m}$



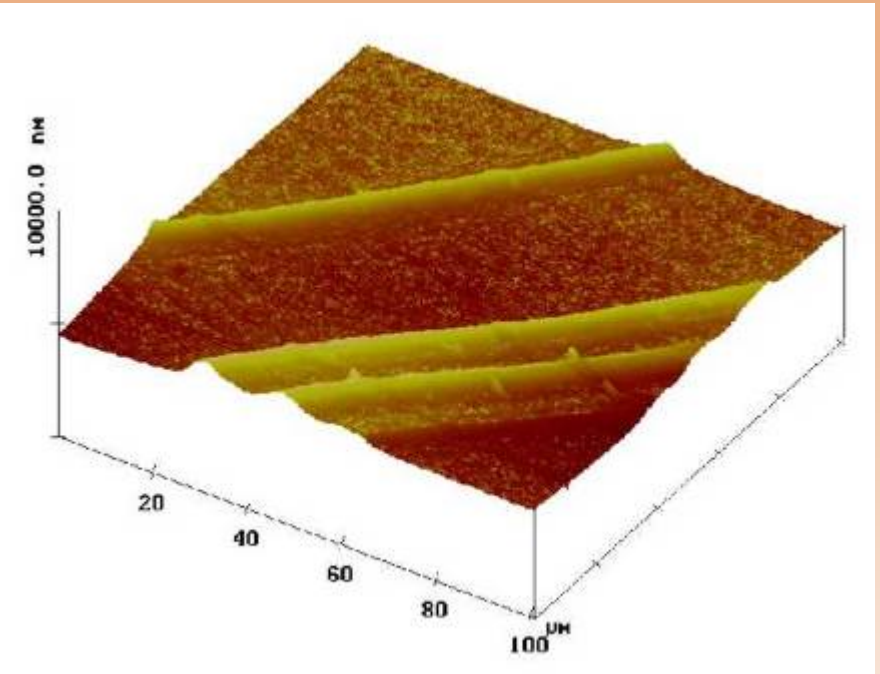
REM BB 110  $\mu\text{m}$

# Linienkorrosion

## Topographie (AFM)



Surface distance	19.380 µm
Horiz distance(L)	19.225 µm
Vert distance	963.24 nm
Angle	2.868 °
Surface distance	14.182 µm
Horiz distance	14.125 µm
Vert distance	741.67 nm
Angle	3.006 °



Kelch  
Aussenseite

# Linienkorrosion

---

- Am neuen, ungespülten Glas nicht erkennbar
- Chemische Inhomogenitäten im Glas führen zu Löslichkeitsunterschieden
- In der Spülmaschine: umgebendes Glas wird besser aufgelöst → Linienstruktur wird sichtbar
- Analyse: Anreicherungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  (Glaskontakt mit Feuerfestmaterial)
- Vermeidbar durch Einsatz von Pt-Rührern und –Düsen
- Glasschutz-Additive verzögern das Auftreten
- Säurepolierte Gläser zeigen diesen Fehler nie!

# Reversible Beläge

---

- **Kalkbeläge**  
Unzureichende Enthärtung
- **Wasserflecken**  
Unzureichender Klarspüler
- **Rückstände**  
(Reiniger, Schmutz)  
Unzureichende Spülleistung  
(Dosierung)

Kalkbelag,  
löslich mit Zitronensäure



# Zusammenfassung

---

## Irreversible Oberflächenveränderungen

- durch Stabilisierung der Gelschicht oder Belagbildung (kein Glasabtrag)
- durch nanostrukturierte Oberfläche (selektiver Glasabtrag)

## Komplexe Wechselwirkung:

Glas  $\Leftrightarrow$  Produktion  $\Leftrightarrow$  Reiniger/Klarspüler  
 $\Leftrightarrow$  Wasser  $\Leftrightarrow$  pH-Wert  $\Leftrightarrow$  Temperatur

# Vermeidungsmöglichkeiten

## Möglichkeiten der Glasindustrie

- Optimierung der Glaszusammensetzung
- Homogenisierung der Schmelze durch Rührer
- Platineinsätze im Speiserbereich
- Optimierte Feuerpolitur
- Säurepolitur bei geschliffenen Gläsern
  - ⇒ **hohe Rohstoffkosten**
  - ⇒ **hohe Investitionen**
  - ⇒ **hohe Verarbeitungskosten**

**Nur rentabel bei hochwertigsten Gläsern**

# Tipps

---

- ✓ Reiniger/Klarspüler mit Glasschutzstoffen bzw. selbstständige Glasschutzadditive verwenden
- ✓ Spülmaschinen mit Glasschutzfunktionen
- ✓ Gläser aus optimierter Produktion



- ✗ Gläser nicht gemeinsam mit stark verschmutztem Geschirr spülen
- ✗ Kein Aluminium in die Spülmaschine  
(Besteck, Töpfe, Pfannen, Knoblauchpresse usw.)

# Tipps

---

- ✓ Optimierte Einstellung der Spülmaschine
- ✓ Angepasste Dosierung (Reiniger/Klarspüler/Salz)
- ✓ Niedertemperatur- und Kurzprogramme

